

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09243601 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 09 . 97**

(51) Int. Cl

**G01N 27/62
C07D319/24
G01N 21/63
G01N 27/64
G01N 31/00
H01J 49/10**

(21) Application number: **08050231**

(71) Applicant: **NKK CORP**

(22) Date of filing: **07 . 03 . 96**

(72) Inventor: **MIYAZAWA KUNIO
NAKAJIMA AKIHIRO**

(54) **INSTRUMENTS FOR MEASURING VERY SMALL AMOUNT OF ORGANIC COMPOUND IN EXHAUST GAS**

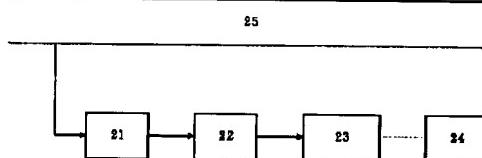
of a harmful substance becomes possible.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To continuously measure a very small amt. of an org. compd. by introducing exhaust gas into an ionizing chamber and converting the measured mass spectrum of chlorobenzenes and chlorophenols to the concn. of dioxine by using known correlation.

SOLUTION: A dust extraction device removes dust and mist from supplied exhaust gas and a sample introducing device 22 introduces a dust removed exhaust gas sample into the ionizing chamber of a mass analyser by definite quantity, for example, by using an orifice. The mass analyser 23 may be a flight time type one and a tandem type one and is provided with coloring matter laser variable in wavelength. A data processor 24 converts the spectrum intensity of chlorobenzenes and chlorophenols measured by the analyser 23 to the concn. of dioxine by utilizing the correlation of the preliminarily calculated concn. of chlorobenzenes and chlorophenols and the concn. of dioxine. By this method, continuous measurement becomes possible within a real time and, for example, combustion control suppressing the generation



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-243601

(43)公開日 平成9年(1997)9月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 01 N 27/62			G 01 N 27/62	V
C 07 D 319/24			C 07 D 319/24	
G 01 N 21/63			G 01 N 21/63	Z
27/64			27/64	B
31/00			31/00	V

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平8-50231	(71)出願人 000004123 日本鋼管株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号
(22)出願日	平成8年(1996)3月7日	(72)発明者 宮澤 邦夫 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
		(72)発明者 中島 章裕 東京都千代田区丸の内一丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
		(74)代理人 弁理士 田中 政浩

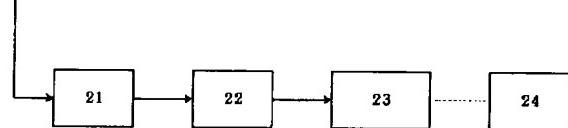
(54)【発明の名称】 排ガス中の微量有機化合物の測定装置

(57)【要約】

【課題】 排ガス中のクロロベンゼン類・クロロフェノール類をリアルタイムで測定し、ダイオキシン類を連続的に求めることができる装置を提供する。

【解決手段】 上記課題は、レーザーイオン化質量分析装置と、一定量の排ガスを該質量分析装置のイオン化室に導入する排ガス試料導入装置と、該質量分析装置で測定されたクロロベンゼン類又はクロロフェノール類の質量スペクトルを予め求めておいたクロロベンゼン類又はクロロフェノール類とダイオキシン類との相関関係からダイオキシン類の濃度に換算するデータ処理装置とからなる排ガス中のダイオキシン類の間接測定装置によって解決される。

25



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザーイオン化質量分析装置と、一定量の排ガスを該質量分析装置のイオン化室に導入する排ガス試料導入装置と、該質量分析装置で測定されたクロロベンゼン類又はクロロフェノール類の質量スペクトルを予め求めておいたクロロベンゼン類又はクロロフェノール類とダイオキシン類との相関関係からダイオキシン類の濃度に換算するデータ処理装置とからなる排ガス中のダイオキシン類の間接測定装置

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、例えば、一般廃棄物や産業廃棄物を焼却した燃焼排ガス、あるいは金属精錬プロセスから排出されるガスなどに含まれるクロロベンゼン類を測定することにより、ダイオキシン類の排出濃度を求める間接的測定装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 一般に、各種の廃棄物を焼却する際に焼却炉から極めて猛毒のダイオキシン類が発生する。また、電気炉などでスクラップを精錬するとき、スクラップには塗膜・樹脂ラミネート物が表面に存在するため、これらが熱分解・重縮合して同様にダイオキシン類が発生する場合がある。

【0003】 これら排ガス中に含まれるダイオキシン類の濃度は、ダイオキシンおよびその同族体、ならびにジベンゾフランおよびその同族体を凡て合わせても、 100 ng/Nm^3 程度以下であるため、現在の技術では直接測定することはほとんど不可能である。一方、大気汚染学会誌第28巻第5号274頁(1993年)第6図に記載されているようにクロロベンゼン類はダイオキシン類と高度の相関があることが知られている。そこで、クロロベンゼン類をガスクロマトグラフ装置により測定し、相関関係のあるダイオキシン類の濃度をデータ処理装置により演算して求める技術が特開平5-312796号公報に開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記技術は、排ガス中に含まれるクロロベンゼン類をその他の有機化合物、すなわち夾雑物から分離・検出する際、ガスクロマトグラフ装置を用いているためクロマト分離工程で30分から1時間程度の時間を要する。したがって、リアルタイムの連続測定にはならないという問題があつた。

【0005】 本発明は、このような問題点を解決するためになされたもので、排ガス中のクロロベンゼン類・クロロフェノール類をリアルタイムで測定し、ダイオキシン類を連続的に求めることができる装置を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 上記目的は、レーザーイ

10

オン化質量分析装置と、一定量の排ガスを該質量分析装置のイオン化室に導入する排ガス試料導入装置と、該質量分析装置で測定されたクロロベンゼン類又はクロロフェノール類の質量スペクトルを予め求めておいたクロロベンゼン類又はクロロフェノール類とダイオキシン類との相関関係からダイオキシン類の濃度に換算するデータ処理装置とからなる排ガス中のダイオキシン類の間接測定装置によって達成される。

【0007】

【発明の実施の形態】 排ガス中にダストやミストが含まれていると測定阻害を惹き起しおり測定装置を汚したりするので、まず、除塵装置を設けて測定装置に供給する排ガスからダストやミストを除去する。この除塵装置には、一般的な除塵フィルターを用いればよいが、クロロベンゼン類・クロロフェノール類が吸着しないように温度管理する必要がある。つまり、全体を恒温槽に入れる、あるいはヒーターを巻くなどして $100\sim300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $120\sim160^\circ\text{C}$ になるようにするのが好ましい。

20

【0008】 試料導入装置は除塵された排ガス試料を一定量づつ質量分析装置のイオン化室に導入するもので、例えばオリフィスを用いて開閉弁(例えば、パルスバルブ、パルスノズルと呼ばれているもの)を一定時間開けるようにしたり、シリンジを利用して一定量注入できるようにする。この排ガス導入量は1気圧換算の排ガス容積がイオン化室(真空部全体であり、分析部が連設されている場合にはこれも含む)の容積の $1/10^{10}\sim1/10^6$ 程度、好ましくは $1/10^9\sim1/10^7$ 程度になる量が適当である。一般的には1回の排ガス導入量が1

30

気圧換算で $0.01\sim10\mu\text{l}$ 程度、好ましくは $0.1\sim1\mu\text{l}$ 程度でよい。オリフィスの場合、例えば $0.2\sim1.0\text{mm}$ 程度の口径として弁を $0.5\sim50\text{msec}$ 、好ましくは $1\sim10\text{msec}$ 、開けるようにする。

40

【0009】 これにより、微量の排ガス試料が細い開口を通して超音速で略真空状態にあるイオン化室に入るの、断熱膨張が起こる。そこで、試料が極めて低い温度になるため試料分子の回転・振動が抑制され、質量スペクトルの熱的広幅化を避けることができる。したがって、シャープなスペクトル、すなわちピークトップの高いスペクトルになるため質量スペクトルの信号/ノイズ比が向上して、分析対象化合物を高精度・高感度で検出できるようになる。

【0010】 オリフィスの口径を絞って排ガスを連続的にイオン化室に導入してもよいが、分析精度の点で間欠方式が優る。

【0011】 試料導入装置は排ガス流路に連結させておけば、測定時にオリフィスの弁やシリンジのピストンを作動させるだけで排ガス試料をイオン化室に導入することができる。その際、シリンジの場合には三方コックや逆流防止機構などを設けることによって排ガスを排ガス

流路から吸引しイオン化室へ吐出させるようとする。この試料導入装置もヒーターなどにより、除塵装置と同様クロロベンゼン類・クロロフェノール類が吸着しないように温度管理することが好ましい。

【0012】質量分析装置は市販品をそのまま用いればよく、例えば飛行時間型、タンデム型などいずれも利用できる。また、通常、レーザーを装着できるようになっている。レーザーは測定対象のクロロベンゼン類、クロロフェノール類を励起、イオン化しうる波長のものを用い、色素レーザーなど波長可変型のものが好ましい。具体的には200～320nm程度のものを用いる。例えば、モノクロロベンゼンは269.8nm、テトラクロロベンゼンは異性体もあるので、288.6～292.2nmおよび213nmの波長のレーザーでイオン化する。

【0013】データ処理装置は質量分析装置で測定されたクロロベンゼン類、クロロフェノール類の質量スペクトル強度を予め求めておいたクロロベンゼン類、クロロフェノール類の濃度とダイオキシン類の濃度との検量線を利用してダイオキシン類の濃度に換算するものである。すわなち、排ガス中のクロロベンゼン類、クロロフェノール類の濃度とダイオキシン類の濃度とは燃焼炉の構造、燃焼原料、燃焼条件等によって一定の相関関係を示すので、これを用いてダイオキシン類の濃度を求めるのである。クロロベンゼン類はモノクロル体からヘキサクロル体まで、クロロフェノール類にはモノクロル体からペントクロル体まであるがそのいずれもダイオキシン類と相関関係を示すのでそのいずれかもしくは2以上または全部を測定すればよい。通例はモノクロル体、ジクロル体又はトリクロル体を測定すればよい。

【0014】

【実施例】図1は、排ガス中のクロロベンゼン類・ダイオキシン類をリアルタイムで連続的に求める本発明の装置の一実施例を示す構成図である。この連続測定装置は、フィルターを内蔵する除塵装置21、パルスバルブを中心とする試料導入装置22、レーザーによるイオン化機能を備えた質量分析装置23、およびデータ処理装置24から成る。

【0015】除塵装置はジーエルサイエス(株)製のサンプルフィルター33S6型を用い、全体を恒温槽に入れて160℃に保持した。試料導入装置のパルスバルブはGeneral Valve社製のModel 9-89-900を若干改造してオリフィスを0.6mmとしたものを用いた。この試料導入装置11の概略構造及び質量分析装置1への装着状態を図2に示す。質量分析装置1のイオン化室側壁に排ガス試料10を導入するオリフィス15が設けられている。オリフィス15にはプランジャー14を収容した筒体が連設され、このプランジャー14はその後方に設けられたバネ12によって常時オリフィス15を閉止するように付勢されている。筒体の

後部外周には電磁石13が設けられ、この電磁石に通電するとプランジャー14が電磁石に引き寄せられてオリフィス15が開放される。通電を停止するとバネ12の力によって再び閉止される。イオン化室の上部にはレーザー発振装置16が設置されており、オリフィス15から出る超音速の分子18をイオン化するためのレーザービーム19はオリフィス15から12mmの位置で集光させた。なお、排ガスライン(煙道)から除塵装置までの配管、試料導入装置までの配管および試料導入装置のパルスバルブ部分はヒーターにより160℃にした。レーザーとしては、Spectron Laser Systems社製のSL800パルスNd:YAGレーザー、SL-4000色素レーザーおよびSL-4000EM型オートトラッカを使用して、色素レーザーを発振させた。また、質量分析装置は試作のリフレクトロンタイプの飛行時間型のものを用いた(イオン飛行距離960mm、浜松フォトエレクトロニクス(株)製F1094-32Sイオン検出器、真空度 10^{-6} torr以下、真空室容積約16000cm³)。

【0016】都市ごみ焼却炉の排ガスライン(集塵器の上流側)に上記構成の連続測定装置を取り付け、ガス中のモノクロロベンゼンの測定を行った。パルスバルブは1sec間隔で2ms開き、ガス試料を質量分析装置に導入し、バルブの開閉に同期させて、269.8nmの波長のレーザーを照射してイオン化した。その他の夾雑物のピークがないクロロベンゼンのみのピークを有する質量スペクトルがリアルタイムで観測された。

【0017】そこで、クロロベンゼンの濃度を調製したガスを本連続測定装置に同様の条件で導入して、キャリプレーションを行った。また、ダイオキシン類との相関関係を得るために、ごみ焼却炉の操業条件を大幅に振った5条件で、本装置による排ガス測定、ならびに米国EPAの5連インピングジャー方式に準拠した排ガス捕集方法および一般的なダイオキシン類の分析方法(島津化学会ジャーナル第4巻、1992年記載)によるダイオキシン類の測定を行った。なお、このときダイオキシン類の濃度が極めて薄いため、2時間のガスサンプリングを行う必要があるので、本連続測定装置の測定結果も2時間分の測定値の算術平均値とした。図3に得られた相関関係を示す。

【0018】この図から、上述のように、リアルタイムでクロロベンゼン類の測定値が得られれば、直ぐにダイオキシン類の濃度を求められることは明らかである。

【0019】

【発明の効果】以上のように、本発明によると、クロロベンゼン類・ダイオキシン類をリアルタイムで連続的に測定する方法を提供できるので、例えば、有害物質発生を抑制するような燃焼制御を可能とする効果がある。

【0020】また、本装置は排ガス中の他の有機化合物の連続測定への展開も期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の装置の構成を示す図である。

【図2】 実施例の装置において試料導入装置を質量分析装置に取り付けた状態を示す説明図である。

【図3】 実施例の装置を用いて測定されたクロロベンゼンとダイオキシンの関係を示すグラフである。

【符号の説明】

1 質量分析装置

10 試料ガス

11 試料導入装置（全体）

12 バネ

13 電磁石

* 14 プランジャー

15 オリフィス

16 レーザー発振装置

17 レンズ

18 超音速分子ビーム

19 レーザービーム

21 除塵装置

22 試料導入装置

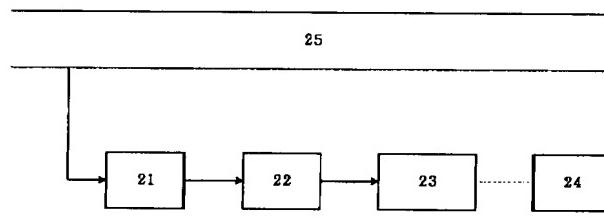
23 質量分析装置（レーザーイオン化機能付）

10 24 データ処理装置

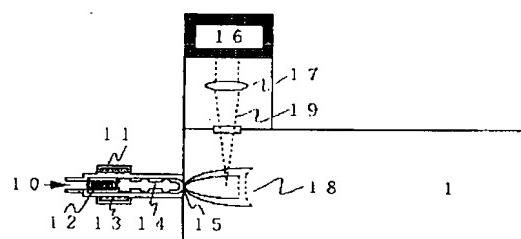
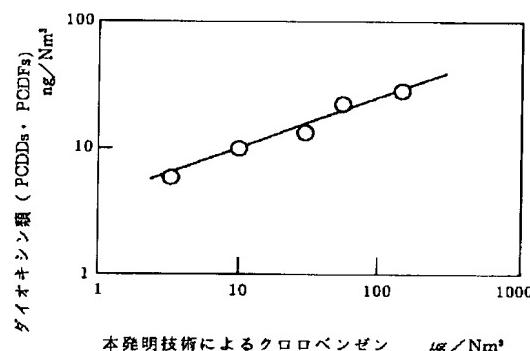
25 煙道（排ガスライン）

*

【図1】



【図3】



【図2】

【手続補正書】

【提出日】 平成8年4月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0015

【補正方法】 変更

【補正内容】

【0015】 除塵装置はジーエルサイエス(株)製のサンプルフィルター33S6型を用い、全体を恒温槽に入れて160°Cに保持した。試料導入装置のパルスバルブはGeneral Valve社製のModel 9-89-900を若干改造してオリフィスを0.6mmとしたものを用いた。この試料導入装置11の概略構造及び質

量分析装置1への装着状態を図2に示す。質量分析装置

40 1のイオン化室側壁に排ガス試料10を導入するオリフィス15が設けられている。オリフィス15にはプランジャー14を収容した筒体が連設され、このプランジャー14はその後方に設けられたバネ12によって常時オリフィス15を閉止するように付勢されている。筒体の後部外周には電磁石13が設けられ、この電磁石に通電するとプランジャー14が電磁石に引き寄せられてオリフィス15が開放される。通電を停止するとバネ12の力によって再び閉止される。イオン化室の上部にはレーザー発振装置16が設置されており、オリフィス15から出る超音速の分子18をイオン化するためのレーザー

ビーム19はオリフィス15から12mmの位置で集光させた。なお、排ガスライン(煙道)から除塵装置までの配管、試料導入装置までの配管および試料導入装置のバルスバルブ部分はヒーターにより160°Cにした。レーザーとしては、Spectron Laser Systems社製のSL800バルスNd:YAGレーザー、SL-4000色素レーザーおよびSL-4000EM型オートトラッカを使用して、色素レーザーを発振させた。また、質量分析装置は試作のリフレクトロンタイプの飛行時間型のものを用いた(イオン飛行距離960mm、浜松フォトエレクトロニクス(株)製F1094-32Sイオン検出器、真空度 10^{-6} torr以下、真空室容積約16000cm³)。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】そこで、クロロベンゼンの濃度を調製したガスを本連続測定装置に同様の条件で導入して、キャリブレーションを行った。また、ダイオキシン類との相関関係を得るために、ごみ焼却炉の操業条件を大幅に振った5条件で、本装置による排ガス測定、ならびに米国EPAの5連インピングジャー方式に準拠した排ガス捕集方法および一般的なダイオキシン類の分析方法(島津科学ジャーナル第4巻、1992年記載)によるダイオキシン類の測定を行った。なお、このときダイオキシン類の濃度が極めて薄いため、2時間のガスサンプリングを行う必要があるので、本連続測定装置の測定結果も2時間分の測定値の算術平均値とした。図3に得られた相関関係を示す。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

H 0 1 J 49/10

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 J 49/10

技術表示箇所